Die Einwirkung von Kupferoxyd-Ammoniak auf einige Disaccharide und Polyamylosen

---

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Berlin

von

Robert Ganßen

aus Berlin

Tag der Promotion: 6. 8. 1926

Referenten: Prof. Dr. Bodenstein
Prof. Dr. Stock

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Gebrüder Hoffmann, Charlottenburg, Schillerstraße 44

Die Einwirkung von Kupferoxyd- Ammoniak auf einige Disaccharide und Polyamylosen

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544324_0071

Die Weiterführung alter Versuche von A. Levallois (Bull. soc. chim. (2.) 43,85.) ließ zunächst infolge einer qualitativen Analogie im Verhalten des Rohrzuckers gegenüber Schweizers Reagenz erkennen, daß die Cellulose in diesem Reagenz als Kupferkomplexverbindung gelöst vorlag. (B. 58, S. 838, 1921). Dann lieferte die systematische polarimetrische Untersuchung (A. 435, 1923.) den quantitativen Befund, daß das Kupfer mit der Cellulose in einem einfachen stöchiometrischen Verhältnis, nämlich 1 Cu mit einem $C_6H_{10}O_5$, reagierte. Außerdem wurde die Schlußfolgerung gezogen, daß die strukturchemische Einheit der Cellulose $= (C_6H_{10}O_5)_1$ wäre, d. h. die Cellulose hätte in der Schweizer Lösung das Molekulargewicht eines einfachen Glucoseanhydrids.

Da diese Molekulargewichtsbestimmung unter Voraussetzung des Massenwirkungsgesetzes von Guldberg und Waage auf rein polarimetrischen Daten begründet ist und ein neues Verfahren darstellt, waren Prüfungen auf dessen Zuverlässigkeit an einfach kontrollierbaren Beispielen erforderlich. Ein zur Prüfung geeigneter Stoff muß folgenden Anforderungen genügen:

1. Er muß analog der Cellulose ein Kupferkomplexanion bilden können, dessen Drehvermögen wesentlich verschieden ist vom Drehwert der Substanz in kupferfreier Lauge.

2. Seine Umsetzung mit dem Kupfer darf nicht so vollkommen sein, daß keine Massenbeziehung erkennbar ist.

3. Die Substanz darf nicht zu leicht oxydierbar sein, da Schweizers Reagenz ähnlich wie Fehlingsche Lösung oxydierend wirkt. Als Probesubstanzen kommen also Kohlehydrate mit einer durch Verätherung geschützten Carbonylgruppe in Frage.

Diesen angeführten Bedingungen entsprach von vielen untersuchten Kohlehydraten und deren Abkömmlingen z. B. die Mono-

acetonglukose, die einen Beweis für die Berechtigung der an Celluloselösungen angewandten Rechnungsmethoden ergab. (A. 435, 1923; Dissertation E. Jagla).

Hauptaufgabe der vorliegenden Arbeit war es, ähnliche Prüfungen an Disacchariden anzustellen. Anschließend daran sollte die Einwirkung von Schweizers Reagenz auf die Schardingerschen Polyamylosen untersucht werden.

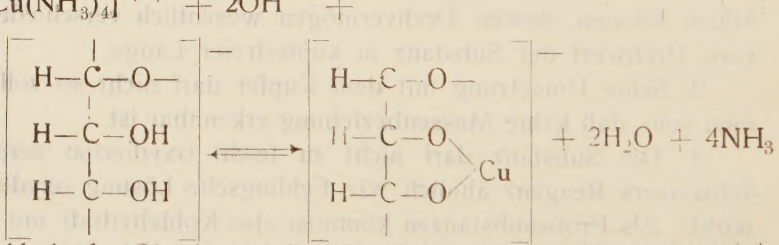
Schweizers Reagenz, eine Lösung von Kupferhydroxyd in konzentriertem, wässerigem Ammoniak, enthält das Kupfer vermutlich in Form der komplexen Base $Cu(NH_3)_4(OH)_2$ (Bonsdorf, Z. anorg. Ch. 4, 184). Die Eigenschaft, wodurch das Reagenz von anderen Metallamminhydroxyden sich auszeichnet, mit Cellulose und anderen Polyoxyverbindungen anders als Alkalihydroxyd zu reagieren, kann seine Ursache nur in der Fähigkeit des Kupfers haben, mit Polyoxyverbindungen typische Komplexe zu bilden. Daß diese Komplexe im Falle der Kohlehydrate Anionenkomplexe sind, ergibt sich zweifelsfrei aus zwei Momenten: (A. 435, 1923).

1. Durch Ueberführungsversuche konnte in Kohlehydrat (und Alkali) enthaltenden Schweizerlösungen eine Wanderung des Kupfers zur Anode festgestellt werden.

2. Durch stärkeren Alkalizusatz wird im Falle der Cellulose eine Natriumkupferverbindung der Cellulose ausgefällt, während Zusatz einer Säure stets nur Cellulose allein niederschlägt.

Die Komplexbildung kann wie folgt ausgedrückt werden:

I. $[Cu(NH_3)_4]^{++} + 2OH^- +$

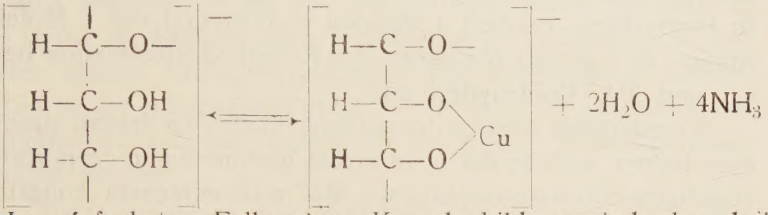


Als in der Gleichung fehlendes Kation kann $^1/_2[Cu(NH_3)_4]^{++}$ neben dem Kation der schwächeren Base Ammoniumhydroxyd NH_4^+ gedacht werden. Da bei den folgenden Untersuchungen nur die Anionenkomplexbildung des Kupfers untersucht werden soll, wurde stets in Gegenwart von Natriumhydroxyd in mäßigem Ueberschuß gearbeitet, das die Dissoziation der Kupfer-

amminbase zurück drängt (vgl. oben erwähnte Ueberführungsversuche) und die Kationenbildung so gut wie allein übernimmt.

Das Formelbild lautet nun:

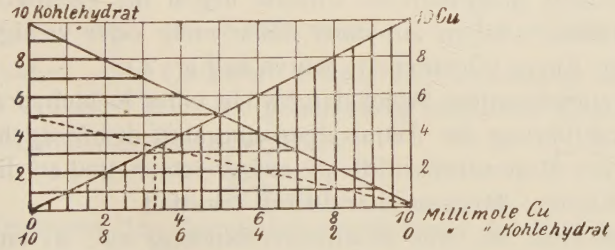
II. $[Cu(NH_3)_4]\ (OH)_2$ +



Im einfachsten Falle einer Komplexbildung sind also drei Hydroxylgruppen beteiligt. (Es ist wahrscheinlich, daß zwei von ihnen eine bestimmte Lage zueinander einnehmen müssen, um durch Kupfer überbrückt werden zu können. Drehwertsmessungen bei Laevoglukosan, bei dem keine Komplexbildung nachzuweisen war, sprechen jedenfalls dafür).

Besitzt ein Kohlehydrat mehr als drei Hydroxylgruppen, so muß mit verschiedenen Komplexverbindungen gerechnet werden. So gab der Mannit 2 Verbindungen und bei den Disacchariden mußte ebenfalls mit dieser Komplikation gerechnet werden.

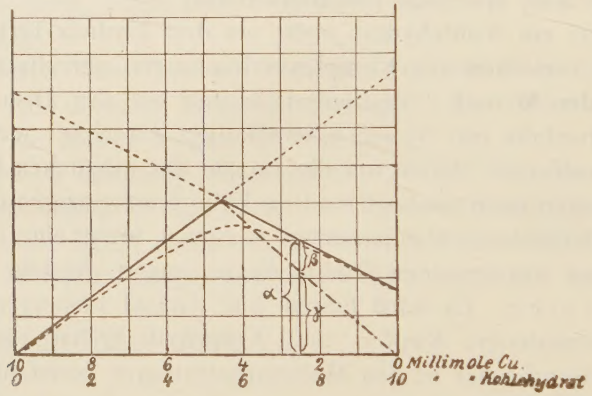
Ein einfaches Mittel, um die Anzahl der möglichen Komplexverbindungen nachzuweisen und im Falle einer einzigen das Aequivalenzverhältnis der Komponenten zu finden, bietet eine besondere Anordnung von einzelnen Drehwertsmessungen, die sog. Aequivalenzreihe. Es wird hierzu eine Anzahl Lösungen bereitet mit verschiedenem Kupfer- und Kohlehydratgehalt, jedoch so, daß die Summe der beiden Molkonzentrationen konstant z. B. 10 beträgt. Die Molkonzentrationen werden graphisch aufgetragen:



(Fig. 1).

In dieser Figur sind die Kupferkonzentrationen senkrecht und die Kohlehydratkonzentrationen wagerecht schraffiert angegeben. Reagiert nun 1 Molekül Kupfer mit 1 Molekül Kohlehydrat, so ist die höchste Komplexkonzentration und somit die stärkste Drehwertsbeeinflussung bei dem Konzentrationsverhältnis 5 : 5 zu beobachten; reagiert 1 Molekül Kohlehydrat mit 2 Molekülen Kupfer, so liegt das Maximum der Komplexkonzentration bei $6^2/_3$ Cu und $3^1/_3$ Kohlehydrat usw.

Zweckmäßig werden die entsprechenden Drehwerte graphisch eingetragen, anstelle der nicht direkt bestimmbaren proportionalen Gleichgewichtskonzentrationen. Bei vollkommenem Umsatz der Komponenten, positivem Eigendrehwert der Kohlehydratkomponente und ebenfalls positivem Komplexdrehvermögen ergibt sich für das Aequivalenzverhältnis 1 Kupfer: 1 Kohlehydrat das Bild der ausgezogenen Graden Fig. 2.



Bei nicht quantitativem Umsatz liegen die Drehwerte nicht auf Geraden, sondern auf einer ihnen mehr oder weniger angeglichenen Kurve (Gestrichelte Kurve in Fig. 2.)

Bei unbekanntem Molekulargewicht eines Kohlehydrates wird zur Durchführung der Aequivalenzreihe statt des Molgehaltes die Anzahl der Monosaccharid-Reste aufgezeichnet und so die Aequivalenz Kupfer: Monosaccharid-Rest ermittelt.

Tritt mehr als eine Komplexverbindung auf, so enthält die Kurve zahlenmäßig einen Wendepunkt weniger als Verbindun-

gen gebildet werden. (Also bei 2 Verbindungen einen Wendepunkt, vgl. beim Rohrzucker). Dann kann bei nicht vollkommenem Umsatz — wie es bisher stets der Fall war — nichts Genaues über das Aequivalenzverhältnis ausgesagt werden.

Durch passende Wahl des Natronlaugegehaltes hat man es in der Hand, die Bildung einer Verbindung zu verhindern, so daß nur eine einzige Komplexverbindung zur Beobachtung kommt. Der Einfluß der Natronlauge auf den Drehwert der Kupferamminkohlehydratlösungen muß jeweils in besonderen Messungsreihen untersucht werden.

Ist die Aequivalenz der Komponenten bekannt, so ist die Maßenbeziehung der Reaktion nach Gleichung II ohne weiteres gegeben. Die Konzentration, der Komplexverbindung ist, da Wasser und Ammoniak stets in großem Ueberschuß vorhanden sind, nur vom Kupfer- und Kohlehydratgehalt abhängig. Die Maßenbeziehung lautet für die Gleichung II:

$$C_{Cu} \cdot C_{Kohlehydrat} = K \cdot C_{Komplex}$$

Für den allgemeinen Fall, daß m Moleküle Kupfer mit n Molekühlen Kohlehydrat zu p Molekülen Komplex sich verbinden, gilt:

$$C^m_{Cu} \cdot C^n_{Kohlehydrat} = KC^p_{Komplex}$$

Gegeben sind außer den Gesamtkonzentrationen von Kupfer a und Kohlehydrat b der Drehwert α. Die Gleichgewichtskonzentrationen des Komplexes sei x. Dann ist $a - \frac{m}{p} x$ die Gleichgewichtskonzentration des Kupferammins, $b - \frac{n}{p} x$ diejenige des Kohlehydrates. Der Drehwert α setzt sich zusammen aus dem Drehwert des nicht komplex gebundenen Restes an Kohlehydrat β und dem Drehwert des Komplexes γ

$$\alpha = \beta + \gamma$$

Da der Drehwert des Komplexes proportional der Konzentration desselben gesetzt werden darf, so ist $x = \gamma k$, (k ist also die Drehwertsproportionale des Komplexes und vorläufig unbekannt.)

Der Drehwert des nichtkompexen Kohlehydratanteils ist $\beta = R\ (b - \frac{n}{p} x)$; R wird gegeben durch den Drehwert einer kupferfreien Lösung:

$$\beta_0 = Rb$$

Dann ist also

$$\alpha = \gamma + R(b - \frac{n}{P}\gamma k)$$

$$\gamma - \frac{n}{P} Rk\gamma = \alpha - Rb$$

$$\gamma = \frac{\alpha - Rb}{1 - \frac{n}{P}kR}; \text{ Da nun:}$$

$C_{Cu} = a - \frac{m}{P}\gamma k$ und $C_{Kohlehydrat} = b - \frac{n}{P}\gamma k$, ist

jetzt die Massenbeziehung:

$$\left(a - \frac{m}{P} \cdot \frac{\alpha - Rb}{1 - \frac{n}{P}kR} k\right)^m \left(b - \frac{n}{P} \cdot \frac{\alpha - Rb}{1 - \frac{n}{P}kR} k\right)^n = K\left(\frac{(\alpha - Rb)}{1 - \frac{n}{P}Rk} k\right)^p$$

In dieser Gleichung sind unbekannt k und K. Es ist also zu ihrer Ermittlung noch eine zweite Gleichung erforderlich; sie kann geliefert werden durch eine zweite Messung von α bei variiertem a. Manchmal sind auch die Umsetzungszahlen m, n, p zunächst unbekannt, wie es z. B. bei der Celluloselösung der Fall war. Doch wurden unter Hinzuziehung von noch mehr Messungen verschiedene Zahlen für m, n und p eingesetzt, und durch Probieren ergab sich:

$$m = n = p = 1$$

Da gerade das bei der Cellulose verwendete Verfahren hier nachgeprüft werden soll, wird im Folgenden bei Kohlehydraten mit bekanntem Melekulargewicht versuchsweise ein anderes in Rechnung gesetzt; das bedingt eine Aenderung der Umsetzungszahlen. Nur das Rechnen mit dem richtigen Molekulargewicht darf aber die beste Annäherung an das Messungsresultat ergeben, wenn die Methode allgemein brauchbar sein soll.

So weit nicht die besonderen Eigenschaften der zu untersuchenden Kohlehydrate eine Änderung der Versuchsanordnung bedingten (Alkaligehalt der Lösungen), wurden für die Untersuchungen die bei Cellulose bestehenden Bedingungen eingehalten.

Die Messungsreihen, an denen die rechnerische Auswertung erfolgte, wurden bei der Untersuchung der Cellulose angegeben: Es wurde einmal bei konstantem Kohlehydratgehalt der Gehalt an Cu (a-Reihe) und umgekehrt bei konstantem Kupfergehalt der Gehalt an Kohlehydrat variiert (b-Reihe).

Schließlich wurde der Einfluß der Zeit und Temperatur auf den Drehwert der Lösungen untersucht, um die Reproduzierbarkeit der Messungen sicher zu stellen.

Zur Drehwertsbestimmung diente ein Lippich-Polarimeter mit Noniusablesung und verstellbarem Halbschatten. Es wurden alle Messungen bei einem Halbschatten von $0{,}8^0$ durchgeführt mit einer Genauigkeit von $\pm$ $0{,}01^0$.

Als Lichtquelle diente eine Quarz-Quecksilberdampflampe. Für farblose oder wenig gefärbte Lösungen wurde als Lichtfilter eine kohlehydratfreie Kupferamminlösung vorgeschaltet, sodaß stets bei monochromatischem Licht der Wellenlänge 435,8 µµ (Blaue Quecksilberlinie) gemessen wurde. Die angegebenen Drehwerte beziehen sich auf das 1 dm Rohr.

Die für die Messungen benötigte Kupferamminlösung wurde durch Auflösen von reinem Kupferhydroxyd (dargestellt nach Habermann, Z. ang. Chemie, 50. 318 (1906)) in 12,5 n Ammoniak, Schütteln und ca. 14stündiges Stehenlassen der Lösung hergestellt. Sie wurde durch Zentrifugieren tyndallfrei geklärt und der Kupfergehalt elektrolytisch bestimmt. Es lösen sich bei 12^0 C ungefähr 14 Millimole Kupfer in 100 ccm, bei höherer Temperatur weniger.

1. β-Methylcellosid $C_{12}H_{21}O_{11} . CH_3$.

Die Untersuchung an dem der Cellulose nahestehenden Disaccharid, der Cellobiose (A. 435, 1923; S. 39 f.), hatte begreiflicherweise keine schlüssigen Resultate gezeigt. Cellobiose zeigt erhebliche Mutarotation und reduziert außerdem die Kupferamminlösung binnen kurzer Zeit, so daß die Messungen nicht genau sein konnten und keine rechnerische Auswertung zuließen. Bessere Aussichten versprach das von Mutarotation und Reduktionsvermögen freie β-Methylcellosid.

Das Methylcellosid wurde dargestellt ausgehend von Octacetylcellobiose; aus ihr wurde Heptacetylbromcellobiose (B. 53, S. 1000, 1920) durch Bromierung gewonnen. Diese gibt mit Silberoxyd und Methylalkohol geschüttelt Heptacetylmethylcellosid und dieses durch Verseifen mit methylalkoholischem Ammoniak Methylcellosid, welches beim Eindunsten der methylalkoholischen Lösung auskristallisiert (Hoppe-Seyler, 128, S. 148—149).

Durch Umkristallisieren des Rohproduktes mit trockenem Methylalkohol erhält man das reine Produkt.

$$[\alpha]_D^{20} = -\frac{100 . 0{,}84}{2 . 2{,}2016}, \quad [\alpha]_D^{20} = -19{,}1^0$$

Schmelzpunkt: 193° korr. Aus den methylalkoholischen Mutterlaugen erhält man noch ein unreines krystallisiertes Produkt, wenn man vorsichtig mit Aether versetzt und abkühlt.

Es wurden zunächst einige orientierende Messungen angestellt. Der Temperatureinfluß auf den Drehwert in Kupferoxydammoniak scheint sehr gering zu sein. Durch Temperaturerhöhung von 17 auf 23° C wurde keine Aenderung festgestellt.

Auch der Einfluß des Luftsauerstoffs ist gering. Eine im Meßkolben, also unter Luft aufbewahrte Lösung, welche enthielt pro 100 ccm:

8	Millimole	Methylcellosid
6	„	Cu.
10	„	NaOH
1000	„	NH_3,

ergab im 0,5 dm Rohr nach dem Mischen der Komponenten: $\alpha = -2{,}07^0$. Nach 14-tägigem Stehen $\alpha = -2{,}09^0$. Nach

weiteren 10 Tagen hatten sich die Lösung unter Trübung zersetzt.

Als erste Messungsreihe wurde der Einfluß der Natronlauge auf den Drehwert des Methylcellosids in Kupferammiaklösung festgestellt. Zu diesem Zwecke wurde eine Vorratslösung hergestellt, welche auf 100 ccm 6,25 Millimole Cu und 6,25 Millimole $C_{12}H_{21}O_{11}(CH_3)$ enthielt. Durch Verdünnen mit Wasser bezw. schwacher oder starker Natronlauge wurde diese Lösung im Meßkolben auf die Konzentration von je 5 Millimolen Cu und $C_{12}H_{21}O_{11}(CH_3)$ gebracht. In gleicher Weise wurde der Natronlaugeeinfluß auf den Drehwert festgestellt an Lösungen, die in 100 ccm enthielten:

6,67	Millimole	Cu +	3,33	Millimole	$C_{12}H_{21}O_{11}(CH_3)$
3,33	„	Cu +	6,67	„	„
3,33	„	Cu +	3,33	„	„

Aus den Messungsreihen ergab sich, daß der Drehwert zunahm, wenn Natronlauge in g e r i n g e r Konzentration zugesetzt wird (5- 10 Millimole). Dies entspricht einer Verbindung, in der das Kupfer im Kation durch NaOH ersetzt ist. Durch Zusatz von NaOH höherer Konzentration fällt der Drehwert wieder etwas, ähnlich wie es bei Acetonglucose und Cellulose der Fall ist. Es bildet sich vielleicht auch hier eine Verbindung, die der „Normannverbindung" der Cellulose entspricht. (A. 435, S. 12; 1923).

Bemerkenswert ist, daß daß Maximum des Drehwertes bei um so weniger NaOH erreicht wird, je mehr Methylcellosid in der Lösung vorhanden ist, z. B. liegt das Maximum bei Cu = 3,33 ; $C_{12}H_{21}O_{11}(CH_3)$ = 6,67 bei NaOH = 5, hingegen bei gleichem Kupfergehalt und halbem Kohlehydratgehalt (3.33) bei NaOH = 10 Millimolen.

Umgekehrtes Verhalten zeigen Acetonglukose und, wie wir später sehen werden, auch Rohrzucker. Je mehr Rohrzucker, um so mehr Natronlauge ist nötig, um die OH-Gruppen mit Na zu sättigen.

Das Methylcellosid bildet hierin eine Ausnahme, für die bislang keine Erklärung gefunden ist. Die folgende Tabelle gibt die Drehwerte bei verschiedenen Natronlaugenkonzentrationen an:

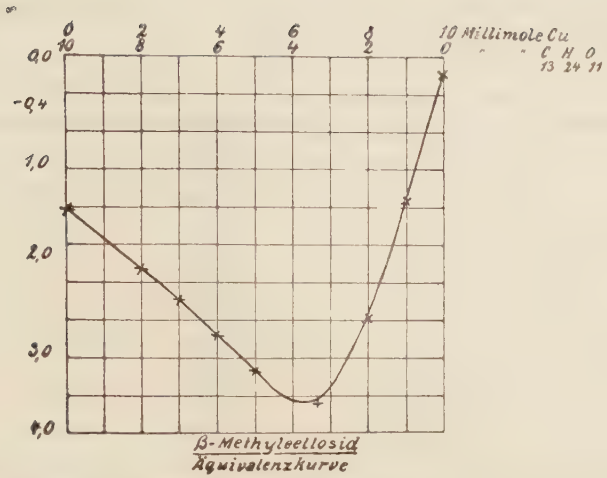
NaOH	3,33	6,67	3,33	5 Millimole Cu	
Millimole	3,33	3,33	6,67	5	$C_{12}H_{21}O_{11}(CH_3)$
0	1,61	2,84	2,20	2,66	
5	2,01	3,30	2,56	3,16	
10	2,10	3,46	2,55	3,22	$-\alpha$
20	2,06	3,48	2,52	3,18	
30	2,03	3,46	2,50	3,14	
60	1,96	3,40	2,42	2,04	

Da bei 20 Millimolen Natronlauge sicher alles Kupfer als Kation verdrängt war, so erschien es zweckmäßig, bei dieser Konzentration der Natronlauge eine Aequivalenzreihe durchzuführen. Zu diesem Zwecke wurden zwei Grenzlösungen hergestellt. Sie enthielten pro 100 ccm:

I			II		
10	Millimole Cu		0	Millimole Cu	
0	„	$C_{12}H_{21}O_{11}(CH_3)$	10	„	$C_{12}H_{21}O_{11}(CH_3)$
20	„	NaOH	20	„	NaOH
1000	„	NH_3	1000	„	NH_3

Durch Mischen verschiedener Mengen dieser beiden Grenzlösungen konnte jedes dazwischenliegende Mischungsverhältnis erreicht werden. Die Drehwerte folgen in der nächsten Tabelle:

Cu Millimole	Kohlehydrat Millimole	$-\alpha$
0	10	1,41
2	8	2,05
3	7	2,40
4	6	2,78
5	5	3,18
$6^2/_3$	$3^1/_3$	3,48
8	2	2,56
9	1	1,32
10	0	0,00



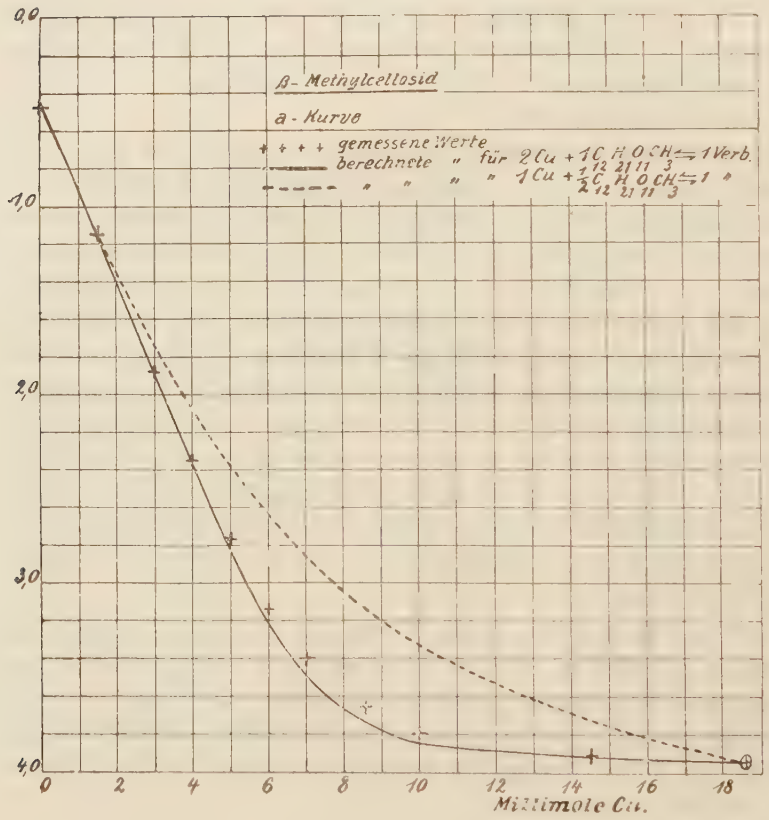
Man erkennt jedoch aus der Figur, daß unter diesen Verhältnissen 2 Verbindungen vorliegen: eine stark ausgeprägte, ,die einer Aequivalenz $6^2/_3$ Cu: $3^1/_3$ Kohlehydrat oder 2 Cu: 1 Kohlehydrat entspricht.

Die andere Verbindung, die sich im Drehwert weniger ausprägt, entspricht einem höheren Kohlehydratgehalt. Die Ursache, weshalb hier noch bei höherer Kohlehydratkonzentration eine zweite Verbindung, wenn auch in geringerer Konzentration, auftritt, ist vielleicht darin zu suchen, daß das Drehwertsmaximum auf Zusatz variierter Mengen Natronlauge bei Kohlehydratüberschuß durch geringe Menge Natronlauge erreicht wird. Ein solcher Ueberschuß an Kohlehydrat liegt hier vor. Bei höherem Natronlaugegehalt als für das Maximum des Drehwerts erforderlich, sinkt nun der Drehwert wieder (s. o.). Es bildet sich die der Normann-Verbindung entsprechende Substanz; dieser herabgeminderte Drehwert prägt sich in dem Teil der Kurve aus, in dem Kohlehydratüberschuß und dadurch auch zu viel Natronlauge vorhanden ist.

Da nur dort rechnerische Erfassung der Reaktionsgleichgewichte zu erhoffen ist, wo eine Verbindung aus den Komponenten Kupfer und Kohlehydrat vorliegt, so wurde bei dieser Natronlaugekonzentration keine Auswertung versucht und die übrigen Reihen mit einem geringeren Natronlaugegehalt — 10 Millimole pro 100 ccm — gemessen.

Es sind konstant in der a-Reihe mit 10 Millimole NaOH 3 Millimole Kohlehydrat, dazu kommen:

Mole Cu	— α
0	0,45
1,5	1,14
3	1,86
4	2,35
5	2,77
6	3,13
7	3,39
8,5	3,64
10	3,80
14,28	3,92
18,55	3,93



Auch hier wurden aus der Anfangs- und Endlösung alle dazwischen liegenden Lösungen durch Mischen hergestellt.

Der stetige Verlauf der Kurve macht nur eine Verbindung wahrscheinlich, denn es fehlen Wendepunkte, Maxima und Minima. Infolge der Gegenwart von Natronlauge ist alles Kupfer für das Komplexanion (Methylcellosid—Cu) frei.

Ferner geht aus der Aequivalenzkurve (s. o.) hervor, daß 2 Millimole Kupfer 1 Millimol $C_{12}H_{21}O_{11}(CH_3)$ aequivalent sind. Man darf also die Reaktion so formulieren:

$$2[Cu(NH_3)_4](OH)_2 + 1\ \text{Cellosid} \rightarrow 1\ \text{Komplex} + 8NH_3 + 4H_2O$$

Für eine rechnerische Auswertung nach dem Massenwirkungsgesetz sind somit die Voraussetzungen erfüllt.

Bezeichnen wir mit γ den Drehwert der Kohlehydratkupferverbindung, mit k die Drehwertsproportionale, so ist die Gleichgewichtskonzentration der Verbindung:

$$(\text{Kupfer-Methylcellosidverbindung}) = \gamma k$$

Reagieren nun 2 Mole Cu mit 1 Mol Cellosid, so ist die Gleichgewichtskonzentration beider Stoffe, wenn a die Anzahl der insgesamt vorhandenen Millimole Cu und b die der Millimole Cellosid in 100 ccm angibt:

$$(Cu) = a - 2\gamma k \quad \text{und}$$
$$(C_{12}H_{21}O_{11}CH_3) = b - \gamma k$$

Dann ist nach dem Massenwirkungsgesetzt die Reaktionskonstante:

$$K = \frac{(a-2\gamma k)^2 \cdot (b-\gamma k)}{\gamma k}$$

oder nach S. 10:

$$K = \frac{\left(a-2\,\frac{\alpha-Rb}{1-Rk}k\right)^2 \cdot \left(b-\frac{\alpha-Rb}{1-Rk}k\right)}{\frac{\alpha-Rb}{1-Rk}k}$$

In dieser Beziehung sind k und K unbekannt. Aus 2 Werten, einem Anfangs- und Endwert, der Kurve wurde K eliminiert. Die sich ergebende Gleichung (3ten Grades f. k) wurde graphisch aufgelöst. Es ergab sich aus den Werten

$$-\alpha_1 = 1{,}14 \qquad a_1 = 1{,}5$$
$$-\alpha_2 = 3{,}93 \qquad a_2 = 18{,}55$$

für $k = -0{,}7617$ und für $K = 0{,}397$. Aus k und K. lassen sich für jeden Drehwert bei gegebenem Cellosidgehalt die entsprechenden Kupfergesamtkonzentrationen a berechnen. Sie ergaben eine gute Uebereinstimmung mit den tatsächlichen Werten. Zeichnet man die berechneten a-Werte in eine Kurve ein, so lassen sich auch die berechneten Winkel α für jede Konzentration a leicht ablesen und mit den gefundenen vergleichen.

Zur Probe auf Eindeutigkeit wurde unter Voraussetzung der gleichen Aequivalenz, aber Annahme des halben Molar-Gewichts die Rechnung wiederholt:

$$1\,Cu + {}^1/_2\,C_{12}H_{21}O_{11}(CH_3) \rightleftarrows 1 \text{ Verbindung.}$$

Unter dieser Annahme lautet das Massenwirkungsgesetz:

$$\frac{(a-\gamma k)\,.\,(b-\gamma k)}{\gamma k} = K$$

b ist hier die Anzahl Millimole von ${}^1{}_2\,C_{12}H_{21}O_{11}CH_3$; auch hier wurde K eliminiert durch Kombination 2er Messungen. Die quadratische Gleichung wurde nach k aufgelöst:

$$k = \frac{a_1-a_2+2AR+\sqrt{((a_1-a_2-2AR)^2-4A[\alpha_1-{}_2\,.\,R(a_1-a_2)-AR^2]}}{2[\alpha_1-\alpha_2+R(a_1-a_2)+AR^2]}$$

worin

$$A = \frac{b[a_1(\alpha_2-Rb)-a_2(\alpha_1-Rb)]}{(\alpha_1-Rb)(\alpha_2-Rb)};$$

es ergaben sich die Konstanten

$$K = 2{,}4436$$
$$k = -1{,}3156$$

Berechnet man mit diesen Konstanten die Werte für a und ermittelt daraus α, so ergeben sich sehr erhebliche Abweichungen zwischen berechneten und gefundenen Werten. (S. Kurve Fig. 4). Die folgende Tabelle gibt die Uebersicht über die Winkel $-\alpha$gef. (1) sowie $-\alpha$ber. für das Verhältnis $2\,Cu : 1\,C_{12}$ (2) und das Verhältnis $1\,Cu : {}^1{}_2\,C_{12}$ (3); sowie (4) a gefunden, (5) a berechnet für $2\,Cu : 1\,C_{12}$; (6) a berechnet für $1\,Cu : {}^1/_2\,C_{12}$:

1	2	3	4	5	6
1,14	1,14	1,14	1,5	1,5	1,5
1,86	1,88	1,72	3	2,94	3,33
2,35	2,36	2,08	4	3,95	4,87
2,77	2,82	2,37	5	4,86	6,54
3,13	3,20	2,64	6	5,75	8,52
3,39	3,50	2,85	7	6,51	10,43
3,64	3,75	3,14	8,5	7,05	13,12
3,92	3,92	3,72	14,30	14,54	—

Mit den in der a-Kurve errechneten Konstanten kann man in der b-Kurve die verschiedenen Kohlehydratkonzentrationen berechnen. Auch hier ergibt sich, für das Reaktionsverhältnis

$$2\,Cu + 1\,C_{12}H_{21}O_{11}(CH_3) \rightleftarrows 1\ \text{Verb.}$$

eine hinreichend genaue Uebereinstimmung. Nur in den Werten, wo Kohlehydrat im Ueberschuß vorhanden ist, stellen sich nennenswerte Abweichungen ein. Diese und die kleineren Abweichungen der berechneten und gefundenen a-Kurve mögen wohl auf der in geringem Maße erfolgten Bildung einer 2. Verbindung begründet sein, ähnlich wie in der Aequivalenzreihe bei 20 Millimolen Natriumhydroxyd.

In der b-Reihe sind konstant 6 Millimole Kupfer; in der folgenden Tabelle sind die Werte für b gef., α gef. und α ber. angegeben:

b gef.	$-\alpha_{gef.}$	$-\alpha_{ber.}$
1	1,30	1,30
2	2,35	2,36
3	3,15	3,18
4	3,53	3,59
5	3,74	3,84
6	3,90	4,04
7	4,04	4,24
8	4,16	4,42

Die Berechnung von b und α in der b-Kurve geschieht folgendermaßen am einfachsten: Es ist nach den Massenwirkungsgesetz für das Reaktionsverhältnis $2\,Cu : 1\,C_{12} \rightleftarrows 1$ Verb.:

$$b = \gamma k + \frac{(a - 2\gamma k)}{K\gamma k}$$

(s. oben)

In dieser Gleichung setzt man für γ einen beliebigen Wert ein und berechnet damit b: nun ist

$$\gamma = \frac{\alpha - Rb}{1 - Rk}$$

daher

$$\alpha = Rb + \gamma(1 - Rk)$$

Man findet auf diese Weise zu jedem Werte b den dazu gehörigen Winkel α.

Es ist oben dargelegt worden, daß die Differenzen in den a- und b-Kurven wohl zurückzuführen seien auf den Natronlaugeeinfluß bei den hohen Konzentrationen des Methylcellosids.

Diese zeigen bei hoher Konzentration an Natronlauge einen geringeren Drehwert als Lösungen, in denen Kohlehydrat im Unterschuß vorhanden ist.

Dieses wurde dadurch vermieden, daß man mit steigender Cellosidkonzentrationen die Konzentrationen der Natronlauge verringert. Z. B. nimmt man für die b-Kurve bei der Anfangslösung, welche enthält:

0 Millimole Methylcellosid
6 Millimole Kupfer,

eine Konzentration von 20 Millimole Natronlauge. Für die Endlösung der b-Kurve, welche enthält:

8 Millimole Methylcellosid
6 Millimole Kupfer,

eine Konzentration von 20 Millimolen Natronlauge. Für die End-

Bei den dazwischen liegenden Messungslösungen, die durch Mischen der Anfangs-, und Endlösungen gewonnen sind, kann man den Natronlaugegehalt graphisch ermitteln.

Ebenso wird in der a-Reihe die Natronlaugekonzentration in dem Teil der Kurve geringer gehalten, wo Kohlehydrat im Ueberschuß, oder, was dasselbe ist, Kupfer im Unterschuß vorhanden ist. Z. B. enthält die Anfangslösung der a-Reihe

0 Millimole Cu
3 „ $C_{12}H_{21}O_{11}(CH_3)$
2,5 „ NaOH

und die Endlösung 15,0 „ Cu
3 „ $C_{12}H_{21}O_{11}(CH_3)$
25 „ NaOH.

Auch hier läßt sich die Natronlauge-Konzentration der dazwischen liegenden Mischlösungen graphisch ermitteln. Z. B. enthält der beiden Reihen gemeinsame Punkt

3 Millimole Kohlehydrat
6 Millimole Cu

in beiden Reihen die gleiche Konzentration von ca. 16 Millimolen Natriumhydroxyd.

Führt man die beiden Reihen durch, und berechnet nach dem Reaktionsschema

$$2\,Cu + 1\,C_{12}H_{21}O_{11}(CH_3) \rightleftarrows 1\ Verb.$$

die Reaktionskonstanten, so erhält man sehr gut übereinstimmende Werte für α ber. und α gef. sowie für a und b in beiden Reihen.

1) a-Kurve

a gef.	a ber.	— α gef.	— α ber.
2	2	1,36	1,36
3	3,03	1,87	1,87
4	3,97	2,32	2,33
5	4,94	2,76	2,77
6	5,86	3,13	3,17
7	6,58	3,36	3,43
8	7,30	3,52	3,58
10	9,08	3,68	3,70
12,5	12,05	3,74	3,74

2) b-Kurve

b gef.	— α gef.	— α ber.
1	1,26	1,28
2	2,33	2,35
3	3,13	3,15
$3^1/_3$	3,31	3,32
$3^2/_3$	3,46	3,46
4	3,52	3,54
5	3,76	3,76
6	3,88	3,90
7	4,01	4,04

Aus den Berechnungen beider Kurven — mit variiertem und konstantem Natronlaugegehalt — geht einwandfrei hervor, daß das β-Methylcellosid molekular gelöst ist. Das Messungs- und Rechnungsverfahren liefert also eindeutig das mit der sonstigen

Erfahrung stimmende Resultat, daß Methylcellosid die einem Biosid zukommende Molargröße besitzt.

2 Mole Cu treten mit einem Mol-Cellosid zu einer Komplexverbindung zusammen; unter der Annahme, daß ein Cu mit 1 Mol C^6, also dem halben Molekül, in Reaktion tritt, ergeben sich sehr viel schlechter übereinstimmende Werte zwischen berechneten und gefundenen Kurven. Es ist von großer Wichtigkeit, daß die Kupferamminmethode gerade bei diesem der Cellulose nahestehenden Disaccharid einwandfrei brauchbar ist und das ist eine Stütze für ihre berechtigte Anwendung auf die Cellulose.

In diesem Zusammenhange darf die wichtige Schlußfolgerung gezogen werden, daß die Cellobiose in der Cellulose nicht in Form eines Disaccharids vorgebildet sein kann, da ja Cellulose unter gleichen Bedingungen eindeutig als Anhydrid einer einfachen Glukose reagiert hat.

2. Rohrzucker.

Nachdem die Untersuchung des der Cellulose entstammenden Methylcellosids befriedigend verlaufen war, sollte die Prüfung des Kupferamminverfahrens an einem weiteren Disaccharid vorgenommen werden. Als ohne besondere chemische Vorbehandlung geeignetes Präparat kam der Rohrzucker in Frage.

Seine Untersuchung bietet keine Schwierigkeiten: erstens wegen des Fehlens von Mutarotationen und zweitens, weil die reduzierende Aldehydgruppe intramolekular verätherт ist.

Bereits Großmann hatte Rohrzucker in natronalkalischer Kupfersulfatlösung auf seinen Drehwert untersucht und erhebliche Veränderungen gegenüber dem Drehwert ohne Kupfer festgestellt. Doch sind seine Angaben weder vollständig noch systematisch. (Zeitschr. des Vereins d. Deutschen Zuckerindustrie Bd. 56, 610; 58, 634).

Auch Hess und Messmer (B. 58, S. 838, 1921) haben einige Drehwerte des Rohrzuckers in Kupferamminlösung bei wechselnden Kupferkonzentrationen gemessen.

Es stand also von vornherein fest, daß Rohrzucker mit Schweizers Reagenz Komplexverbindungen lieferte.

Der Einfluß der Temperatur auf das Drehvermögen des Rohrzuckers im Kupferoxydammoniak ist im Gegensatz zum Methylcellosid ein recht großer. Eine Lösung, enthaltend:

5 Millimole Kupfer
5 Millimole Rohrzucker
200 Millimole Natronlauge
1000 Millimole Ammoniak i. 100 ccm,

wurde in einem geeigneten Beobachtungsrohre mit Wassermantel und Thermometer zwischen sieben Grad und 23 Grad C polarisiert. Die Messungen bei den niedrigen Temperaturen sind weniger genau infolge des Beschlages der Deckgläschen. Die folgende Tabelle gibt den Einfluß der Temperatur an:

T in C⁰	α
23	2,76
17	2,93
15	3,00
12	3,08
9,5	3,19
8	3,25
7	3,32

Nachdem die Temperatur der Lösung wieder auf 23° gestiegen war, stellte sich der Drehwert von $\alpha = 2.76$ wieder ein. Vielleicht beruht die Drehwertsänderung auf vermehrter Dissoziation der Komplexverbindung bei erhöhter Temperatur. Der Drehwert wächst aber nicht im einfachen Verhältnis mit der Temperatur, sondern etwas stärker.

Im Gegensatz zum Methylcellosid sinkt der Drehwert der Lösungen beim Aufbewahren sowohl im Polarimeterrohr (also unter Ausschluß atmosphärischen Sauerstoffs) als auch im Meßkolben mit Sauerstoff. Eine Lösung, enthaltend:

6,21 Millimole $C_{12}H_{22}O_{11}$
12 Millimole Cu
200 Millimole NaOH
1000 Millimole NH_3,

	drehte am Tage des Einfüllens	nach 4 Tagen	nach 10 Tg.
im Messkolben	4,20	4,10	3,72
im Rohr	4,20	4,08	3,88,

Nach weiteren 10 Tagen hatte sich die Lösung unter Abscheidung eines gelben Niederschlages (Cuprohydroxyd?) zersetzt Es mußte also mit einer etwas geringeren Haltbarkeit der Lösungen gerechnet werden.

Prinzipiell ähnlich wie beim Methylcellosid verhält sich die Einwirkung der Natronlauge. Auch hier bilden sich zwei Verbindungen, allerdings in viel ausgeprägterem Maße: auf Zusatz von wenig Natronlauge fällt der Drehwert außerordentlich steil ab und erreicht ein spitzzulaufendes Minimum, bei 2,5 Millimol Natronlauge, 5 Millimol Cu | 5 Millimol Rohrzucker, das auf

einen quantitativen Umsatz zu einer Rohrzucker-Kupfer-Natriumverbindung schließen läßt. Bei Zusatz weiterer Mengen Natronlauge steigt der Drehwert rasch und wird erst gegen 200 Millimol Natronlauge konstant.

Ist Rohrzucker in dieser Messungsreihe im Ueberschuß vorhanden, so ist im Gegensatz zum Methylcellosid eine größere Menge Natronlauge zur Einstellung des Minimums nötig. Vielleicht ist es richtig, anzunehmen, daß der Rohrzucker mit 8 Hydroxylgruppen eine größere Menge Natrium zu binden vermag. Im Gegensatz hierzu steht allerdings die Tatsache, daß man für die entsprechende Verbindung des Methylcellosids bei Ueberschuß an Kohlehydrat eine geringere Menge Alkali benötigt. Die folgende Tabelle gibt den Drehwert bei verschiedenen Natronlaugekonzentrationen an:

NaOH Millimole	Cu = 5 Millimole C_{12} = 5 Millimole α	Cu = $3^1/_3$ Millimole C_{12} = $6^2/_3$ Millimole α
0	+ 0,06	+ 1,46
2,5	— 0,14	+ 1,08
5	— 0,07	0,92
10	+ 0,06	1,00
50	+ 1,14	1,88
100	2,16	2,62
150	2,58	2,92
200	2,80	3,12
270	2,82	3,14

Die bei einem Natriumhydroxydgehalt von 20 Millimolen NaOH durchgeführte Kupfer-Kohlehydrat-Aequivalenzreihe (vgl. Fig. 5) läßt aus dem deutlich ausgeprägten Wendepunkt die Bildung von 2 Komplexverbindungen schließen. Eine Aequivalenzreihe in Abwesenheit von Natronlauge zeigt kein prinzipiell anderes Bild. Man konnte also nur bei beträchtlicher Steigerung des Natronlaugegehaltes erwarten, für eine rechnerische Auswertung brauchbare Messungsreihen (Isolierung nur einer Komplexverbindung) zu erhalten. Da die Steigerung des Natrongehaltes von 200 Millimolen an keine wesentliche Drehwertsvergrößerung mehr hervorbrachte, so wurde eine Aequivalenzreihe bei 200 Millimolen Natronlauge ausgeführt. Diese Reihe (vergl.

Fig. 5) läßt nur noch eine einzige Komplexverbindung erkennen, mit einem wenig ausgeprägten Maximum der Drehwertsbeeinflussung u. zwar bei 4 Millimolen Rohrzucker und 6 Millimolen Kupfer. Nach dem in der Einleitung Gesagten sind also 3 Moleküle Kupfer aequivalent 2 Molekülen Rohrzucker.

In einer vierten Kupfer-Kohlehydrat-Aequivalenzreihe wurde das Ammoniak durch das ihm chemisch verwandte Aethylendiamin ersetzt. Zu diesem Zwecke wurde eine Lösung von Kupferhydroxyd in Aethylendiamin hergestellt, ganz nach den bei der Herstellung der Schweizer Lösung geltenden Vorschriften. 8 g Kupferhydroxyd wurden in 15 ccm Aethylendiamin-Hydrat gelöst und mit Wasser auf 500 ccm aufgefüllt. Die Lösung war bedeutend tiefer und etwas violetter gefärbt als die entsprechende Amminlösung, sodaß bei den hohen Kupferkonzentrationen die Messgenauigkeit keine so große ist wie bei den ammoniakalischen Kupferlösungen. Wegen der starken Basizität des Aethylendiamins wurde die Reihe ohne Natronlauge durchgeführt. Kupfer und Rohrzucker waren in gleicher Menge vorhanden wie bei den anderen Aequivalenzkurven, Aethylendiamin im großen Ueberschuß: 125 Millimole in 100 ccm. Es zeigte sich, daß die Aequivalenzkurve nur wenig von einer geraden Linie ababwich. Das Kupfer zeigt also unter diesen Umständen fast keine Neigung zur Anionen-Komplexbildung mit Rohrzucker. Der Grund ist wohl folgender: Wegen der starken Affinität des Kupfers zum Aethylendiamin wird jenes vollkommen an Aethylendiamin gebunden (z. B. zu $[Cu(en)_2] . (OH)_2$ vielleicht auch $[Cu(en)_3] . (OH)_2$, so daß das Kupfer mit dem Rohrzucker eine Komplexverbindung einzugehen keine Gelegenheit hat.

Im Einklang mit dieser Vorstellung steht die Tatsache, daß aus Cellulose-Kupfer-Aethylendiamin-Lösungen durch Ueberschuß an Aethylendiamin Cellulose als freies Kohlehydrat ausgefüllt wird.

Die folgende Tabelle gibt eine Uebersicht über alle 4 Aequivalenzreihen.

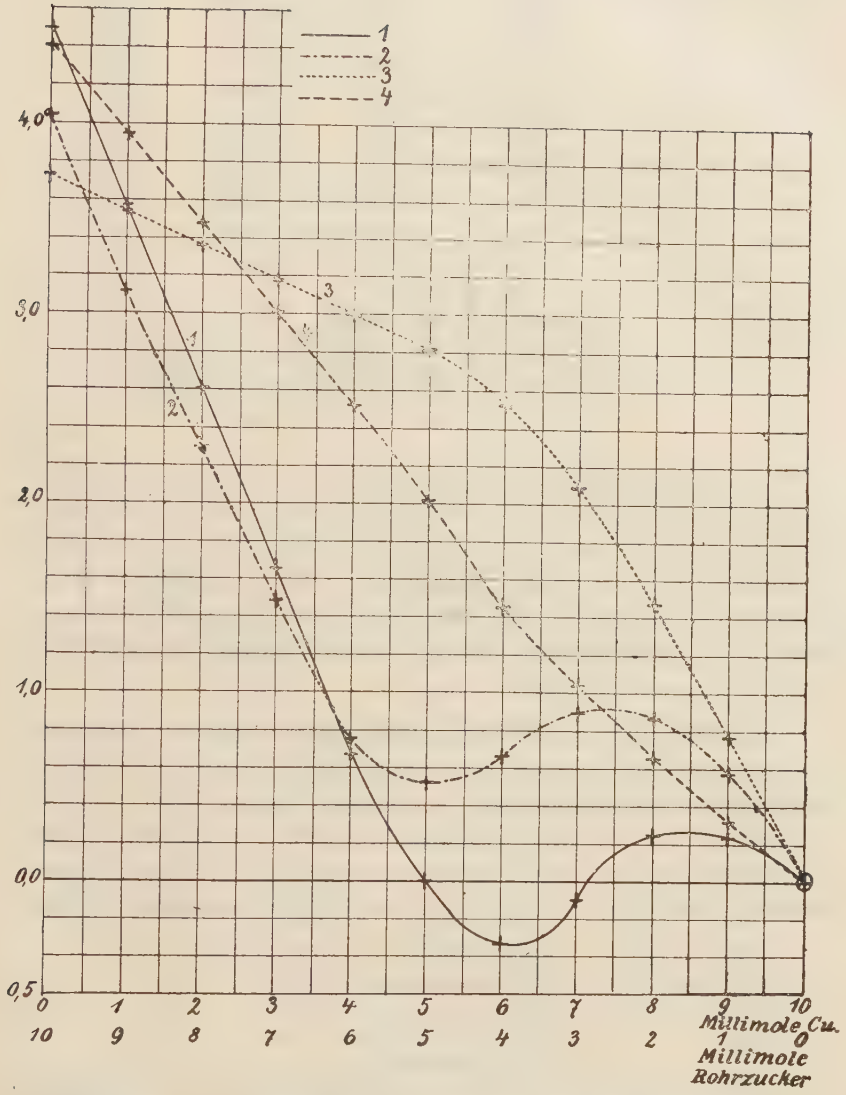

1
2
3
4
4,0
3,0
2,0
1,0
0,0
0,5
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
Millimole Cu.
10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0
Millimole
Rohrzucker

Fig. 5.

Mole Cu	Mole Rohrz.	1	2	3	4
0	10	4,46	4,05	3,73	4,40
1	9	3,55	3,10	3,53	3,95
2	8	2,61	2,28	3,36	3,46
3	7	1,63	1,48	3,18	3,00
4	6	0,67	0,75	3,00	2,50
5	5	0,00	0,52	2,82	1,99
6	4	—0,34	0,66	2,54	1,42
7	3	—0,16	0,90	2,06	1,04
8	2	+0,23	0,88	1,46	0,64
9	1	+0,22	0,58	0,76	0,30
10	0	0,00	0,00	0,00	0,00

1 Drehwerte ohne NaOH
2 Drehwerte mit 20 Millimolen NaOH
3 Drehwerte mit 200 Millimolen NaOH
4 Drehwerte mit Aethylendiamin

Aus den Aequivalenzreihen ergab sich, daß nur eine Durchführung der Kurven mit 200 Millimolen Natronlauge aussichtsreich war. Es wurde in der gleichen Weise, wie beim Methylcellosid angegeben, eine Messungsreihe bei konstantem Rohrzuckergehalt und variiertem Kupfergehalt durchgeführt. Ebenso wurde die entsprechende Reihe mit konstantem Kupfer- und variiertem Rohrzuckergehalt gemessen.

Es hatte sich aus der Aequivalenzprobe bei 200 Millimolen Natriumhydroxyd ergeben, daß unter diesen Umständen 3 Moleküle Kupfer mit 2 Molekülen Rohrzucker reagieren.

Da ferner nur eine Verbindung existiert und alles Kupfer infolge des Natriumhydroxydüberschusses für die Komplexverbindung verfügbar ist, so darf als Reaktionsschema gelten:

$$3\,Cu + 2\,\text{Rohrzucker} \rightleftarrows 1\,\text{Komplex}$$

Nach dem Massenwirkungsgesetz ist

$$\frac{(Cu)^3 \cdot (C_{12}H_{22}O_{11})^2}{\text{Verbindung}} = K$$

Bezeichnen wir, auf derselben Grundlage wie beim Methylcellosid, die Gesamtzahl der Millimole Kupfer in 100 ccm mit a, die Gesamtzahl der Millimole Rohrzucker mit b und die der Verbindungen mit γk, so ist:

$$\frac{\left(a-3\,\frac{\alpha-Rb}{1-2Rk}\,k\right)^3\cdot\left(b-2\,\frac{\alpha-Rb}{1-2Rk}\,k\right)^2}{\frac{\alpha-Rb}{1-2Rk}\,k}-K$$

$$\frac{(a-3\gamma k)^3\,.\,(b-2\gamma k)^2}{\gamma k}=K$$

In gleicher Weise wie beim Methylcellosid wurde aus einem Anfangs- und einem Enddrehwert der a-Kurve und zwar aus $a_1 = 2$ und $a_2 = 12$ sowie $\alpha_1 = 2{,}26$ und $\alpha_2 = 3{,}28$ k und K graphisch ermittelt: $k = 0{,}7596$, $K = 0{,}0645$.

Auch hier wurden zur Kontrolle die dazwischenliegenden Konzentrationen a berechnet, und somit auch die α-Werte graphisch ermittelt. Es ergab sich, eine recht gute Uebereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Werten für α und a.

Mit den aus der a-Kurve errechneten Konstanten k und K wurden in der b-Kurve b berechnet und auch hier eine sehr gute Uebereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Werten gefunden.

In der folgenden Tabelle sind die Werte von α berechnet und gefunden sowie a ber. und gefunden und b berechnet und gefunden zusammengestellt.

1) a-Kurve a gef.	Cu variiert b ber.	Rohrzucker konstant α gef.	α ber.
2	2	2,26	2,26
3	3,09	2,45	2,43
4	4,12	2,63	2,61
5	5,14	2,80	2,79
6	6,20	2,97	2,95
7	7,12	3,10	3,09
8	7,87	3,18	3,20
10	9,66	3,36	3,27
12	11,93	3,28	3,28
2) b-Kurve b gef.	Cu-konstant, b ber	Rohrzucker variiert α gef.	α ber.
1,5	1,7	1,10	1,00
3	3,1	1,90	1,88
3,9	4,0	2,34	2,32

4,8	5,0	2,80	2,73
5,4	5,5	3,03	2,98
6,0	6,2	3,28	3,20
7,2	7,3	3,73	3,69
8,4	8,6	4,18	4,12
9,6	9,65	4,58	4,56
12,0	12,0	5,42	5,42

Zur Kontrolle wurde noch ein anderes Reaktionsverhältnis zwischen Kupfer und Rohrzucker einer Proberechnung zu Grunde gelegt unter der Annahme, daß 1 Cu mit 1 $C_{12}H_{22}O_{11}$ zu einem Komplex zusammentreten. Bei der wenig eindeutigen Aequivalenzreihe schien dieses Verhältnis nicht ausgeschlossen.

Dann ist nach dem Gesetz der Massenwirkung (s. oben):

$$\frac{(a-\gamma k)\ (b-\gamma k)}{\gamma k} = K$$

$$\gamma = \frac{\alpha - Rb}{1 - Rk}$$

die Konstanten K und k wurden aus demselben Anfangs- und Enddrehwert der Kurve berechnet. Es ergab sich:

$k = 1.059$

$K = 10.11$

Auch hier wurden einige mittlere Konzentrationen ausgerechnet. Es stellte sich jedoch heraus, daß die berechneten Werte für a viel zu hoch und die Werte für α zu niedrig waren gegenüber den beobachteten. Die folgende Tabelle gibt darüber Aufschluß:

a gef.	a ber.	α gef.	α ber.
2	2	2,26	2,26 (2,26)
4	4,75	2,63	2,53 (2,61)
5	6,22	2,80	2,66 (2,79)
6	7,96	2,97	2,78 (2,95)
8	10,58	3,18	2,97 (3,20)
12	12	3,28	3,28 (3,28)

Zum Vergleich sind die nach dem Reaktionsverhältnis 3 Cu : $2C_{12}H_{22}O_{11}$ errechneten Werte in Klammern dahintergesetzt.

Demnach dürfte das zuerst angenommene Reaktionsverhältnis als erwiesen gilten: 3 Moleküle Kupfer bilden mit 2 Molekülen Rohrzucker 1 Molekül Komplexverbindung.

Die Messungs- und Rechnungsergebnisse führen also auch bei dem Beispiel des Rohrzuckers unter Voraussetzung seines richtigen Molekulargewichtes zu einem eindeutigen Ergebnis.

Es erschien nicht aussichtslos, die Komplexbildung zwischen Kupfer und Rohrzucker auf präparativer Grundlage weiterhin zu beweisen. Der Ersatz des Ammoniaks durch Aethylendiamin versprach gewisse Vorteile, da Aethylendiaminmetallkomplexe beständiger sind als die entsprechenden Amminkomplexe.

Allerdings mußte ein größerer Ueberschuß an Aethylendiamin vermieden werden, denn aus der Kupfer-Rohrzucker-Aequivalenzreihe ging hervor, daß zuviel Aethylendiamin die Kohlehydratkomplexverbindung verhinderte. Daß die präparative Darstellung komplexer Kohlehydrat-Kupferverbindungen unter Verwendung von Aethylendiamin prinzipiell möglich ist, hat W. Traube[1] bewiesen. Ihm gelang die Darstellung eines kristallisierten Cupriaethylendiaminglycerats von der Zusammensetzung

$$[Cu(en)_2]\ [(O\,.\,CH_2\,.\,CH\,.\,OH\,.\,CH_2\,.\,O_2\,Cu],$$

nachdem Bullnheimer und Seitz bereits früher ein Kupfer-Natriumglycerats (B. 31, S. 1454) sowie ein Cupriammintartrat (B. 32, S. 2351) dargestellt hatten.

In Anlehnung an diese Versuche wurde die Darstellung von Rohrzuckerkupferkomplexverbindungen versucht. Es gelang jedoch nicht, bei geringerem Aethylendiamingehalt irgend welche festen Verbindungen aus Gemischen von Rohrzucker und Kupferhydroxyd bezw. deren wässerigen Lösungen zu erhalten. Beim Eindunsten solcher Lösungsgemische in Vakuum oder auch durch Fällen mit Alkohol wurden nur Syrupe erhalten. Nur bei Ueberschuß von Aethylendiamin gelang die Abscheidung einer krystallisierten Verbindung auf folgendem Wege:

2 g $Cu(OH)_2$ (20 Millimole), reinstes Präparat, und 3,5 g. reiner feingepulverter Rohrzucker (10 Millimole) wurden innig in einer Reibschale gemischt, dieses Gemisch auf einmal in 13 ccm 80 %iges Aethylendiamin (150 Millimole) eingetragen und mit einem Glasstab gründlich durcheinander gerührt. Die breiartige Mischung, die sich schwach erwärmte, wurde durch schnelles Rühren bald dünnflüssig gemacht und luftdicht verkorkt in den Eis-

[1] B. 55, S. 1899; 1922

schrank gestellt. Nach 2tägigem Stehen schieden sich Kristallnadeln aus, die bereits bei schwacher Vergrößerung deutlich zu erkennen waren. Die Verbindung wurde mit absolut trockenem Aether-Alkohol vollends gefällt, nach weiteren zwei Stunden abgenutscht und mit Aether-Alkohol gewaschen. Da die Verbindung ein wenig hygroskopisch war, wurde sie im Exsiccator über P_2O_5 aufbewahrt. Sie stellt ein violettes Kristallpulver dar, ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln; sie zersetzt sich bei 80° unter Abscheidung von Kupferoxydul.

Da uns bei dieser Verbindung hauptsächlich das Mengenverhältnis zwischen Kupfer und Rohrzucker interessierte, wurden zunächst nur diese beiden Bestandteile folgendermaßen bestimmt. In 2 gleichzeitig entnommenen Proben des Präparates wurde in der ersten das Kupfer in schwach schwefelsaurer Lösung elektrolytisch bestimmt. Der Rohrzucker wurde in der zweiten Probe nach der Methode von Ost bestimmt (Chem. Ztg. 19, 1784 (1895)). Hierzu wurde der Zucker ohne Entfernung des Kupfers mit Salzsäure invertiert (nach Soxhlet, Journal f. prakt. Chemie 21, 1880, Seite 228). Die wieder neutralisierte Invertzuckerlösung wurde mit frisch bereiteter Ostscher Lösung gekocht, und das ausgeschiedene Kupferoxydul im Filter gewaschen, durch Glühen in Oxyd übergeführt und als solches gewogen. Nach den Ostschen Tabellen, die für nach Soxhlet invertierten Rohrzucker aufgestellt sind, entspricht dem ausgeschiedenen Cu (besw. CuO) eine bestimmte Menge Invertzucker und diesem eine bestimmte Menge Rohrzucker.

Ein blinder Versuch ließ die Brauchbarkeit dieser Methode auch in Gegenwart geringer Mengen sonst schon vorhandenen Kupfers (aus der Verbindung) erkennen.

Beispiel:

1. Einwage.
0,3770 g Cu-Rohrzucker-Verbindung,
elektrolytisch abgeschieden 0,0554 g Cu = 14,7 % Cu.

2. Einwage.
0,4546 g Cu-Rohrzuckerverbindung,
abgeschieden 0,02670 g CuO.
entspricht 0,2136 g Cu.

dies entspricht nach Ost

0,063 g Invertzucker, und

da nur der vierte Teil der Lösung genommen:

= 0,252 g Invertzucker; dies ergibt 0,2394 g Rohrzucker

= 52,7 % Rohrzucker.

Durch Division der Atomgewichte bezw. Molekulargewichte durch die Prozentzahlen ergibt sich das Verhältnis

Cu: Rohrzucker = 0,231 : 0,154

oder wie 3,00 : 2,00

Es wurde noch ein anderes Präparat, das auf die gleiche Weise hergestellt war, analysiert:

1. Einwage: 0,1237 g Präparat gef. Cu = 0,015 g = 12,3 %

2. Einwage: 0,5204 g Präparat gef.: Rohrzucker = 42,3 %

Cu: Rohrzucker = 0,193 : 0,124 oder wie 3,12 : 2,00.

In diesem Präparat wurde auch der Gehalt an Aethylendiamin bestimmt und zwar titrimetrisch. 0,3482 g wurden in Wasser gelöst und mit Methylorange als Indikator bis auf neutrale Reaktion mit n 5 Salzsäure titriert. Verbrauch = 20,7 ccm n 5 Säure. Diese waren aequivalent 0,1213 g Aethylendiamin. Hier sind jedoch 12,3 % Kupfer, das sind 0,0428 g Cu, mittriert. Diese sind aequivalent 0,0404 g en, welche von 0,1213 g in Abzug gebracht werden. Blieben 0,0809 g oder 23,2 % Aethylendiamin. 23,2 dividiert durch das Molgewicht des Aethylendiamin ergibt 0,387. Es verhalten sich also

Cu : en : $C_{12}H_{22}O_{11}$ = 0,193 : 0,387 : 0,124

= 3,12 : 6,24 : 2,00.

Es ergibt sich zwar daraus die Tatsache, daß das Verhältnis Kupfer zu Rohrzucker sowohl in der Komplexverbindung mit Aethylendiamin als auch in Gegenwart von überschüssiger Natronlauge in Kupferamminlösung das gleiche ist. Doch darf deswegen nicht etwa auf den analogen Bau der beiden Verbindungen geschlossen werden. Sowohl die Zusammensetzung der Verbindung wie auch die Darstellung im Hinblick auf die Aequivalenzreihe deuten darauf hin, daß das kristallisierte Präparat ein Saccharat ohne Metall im Anion darstellt. Die Kupfer-Rohrzucker-Aequivalenzreihe hatte bei etwa dem gleichen Aethylendiaminüberschuß, wie er bei der Darstellung des Präparats angewandt wurde,

auf keine Anionenkomplexbildung schließen lassen. Man kann daher die kristallisierte Verbindung so formulieren:

$$(Cu(en)_2)_3\,(C_{12}H_{19}O_{11})_2$$

Ein analog gebautes Kalziumsaccharat

$$3\,CaO\,.\,2\,C_{12}H_{22}O_{11}$$

ist in der älteren Literatur beschrieben (vgl. Lippmann, Chemie der Zuckerarten (1904) S. 1332.).

3. Polyamylosen.

Nach den Untersuchungen über Methylcellosid und Rohrzucker schien es aussichtsreich, auch die Schardingerschen Polyamylosen, Stärkeabbauprodukte mit z. T. hohem Molekulargewicht zu untersuchen, um, wenn möglich, das Molekulargewicht in Kupferamminlösung festzustellen.

Von Herrn Prof. H. Pringsheim waren 4 Amylosenpräparate zur Verfügung gestellt worden:

1. Diamylose $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 2H_2O$
2. Triamylose $(C_6H_{10}O_5)_3 \cdot 4H_2O$.
3. β-Hexaamylose $(C_6H_{10}O_5 \cdot 1{,}5H_2O)_6$
4. α-Tetraamylose $(C_6H_{10}O_5)_4 \cdot 2C_2H_5OH$.

Es wurde zunächst festgestellt, daß der Drehwert in ammoniakalkalischer Natronlauge geradeso wie in Wasser positiv ist. In Kupferamminlösung mit 20 Millimolen Natronlauge drehen, bei dem Konzentrationsverhältnis ein Kupfer auf 1 Glukoserest, alle Amylosen negativ. In folgender Tabelle ist eine Uebersicht über den Drehwert $[\alpha]_D^{20}$ in Wasser sowie der spezifische Drehwert $[\alpha]_{435,8}^{20}$ in ammoniakalischer Natronlauge und der spezifische Drehwert $[\alpha]_{435,8}^{20}$ in Kupferamminlösung bei Gegenwart von Alkali angegeben.

Name	in H_2O $[\alpha]_D^{20}$	in NaOH—NH_3 $[\alpha]_{435,8}^{20}$	in Kupfer- $[\alpha]_{435,8}^{20}$
Diamylose		240,9	— 204,4
Triamylose	151,4—151,8	279,6	— 146,2
β-Hexaamylose	157,8—158,3	289,9	— 144,9
α-Tetraamylose	138,9	265,8	— 222,0

Bei der Messung der Drehwertbeeinflussung in Kupferamminlösung bei steigendem Natronlaugegehalt sowie bei den a- und b-Reihen der Amylosen stellte sich heraus, daß alle diese Körper prinzipiell ähnlich reagieren. Das legt den Gedanken nahe, daß alle einem gemeinsamen Grundkörper entsprechen. Unter ihnen erscheinen nach den polarimetrischen Ergebnissen Diamylose und α-Tetraamylose ziemlich nahe verwandt; ihre Messungs-Kurven sind aber noch deutlich verschieden, während

die mit β-Hexaamylose und Triamylose durchgeführten Reihen sich teilweise sogar decken.

Die Drehwertsbeeinflussung durch Natronlauge ist sehr charakteristisch. Der Drehwert steigt auf Zusatz geringer Mengen Natriumhydroxyd (bis ca. 15 Millimole), bleibt dann konstant (bis ca. 50 Millimole), steigt dann aber außerordentlich hoch an bis an die Grenze der möglichen Alkalikonzentrationen. Am stärksten ist dieser Anstieg bei α-Tetraamylose. Er beträgt bei 5 Millimolen $C_6H_{10}O_5$, 5 Millimolen Cu und 230 Millimolen Natronlauge $\alpha = -10{,}61^0$ im 1 dm-Rohr. Der spezifische Drehwert beträgt, bezogen auf wasserfreies Kohlehydrat,

$$[\alpha]^{23}_{435,8} = -1309^0;$$

das ist ein in der Kohlenstoffchemie ungewöhnlich hoher Drehwert. Der spezifische Drehwert der Cellulose unter gleichen Bedingungen beträgt etwa $[\alpha]^{20}_{435,8} = -800^0$.

Man kann annehmen, daß die Natronlauge ähnlich wie beim Rohrzucker bei größerem Ueberschuß die Bildung besonderer Kupferkomplexe hervorruft. Der Drehwert bei dieser hohen Natriumhydroxydkonzentration ist hier nicht konstant, sondern fällt binnen 24 Std. um 0,1—0,2°.

Die folgende Tabelle gibt die Drehwertsänderungen bei verschiedenen Natronlaugekonzentrationen an, bei dem konstanten Kupfer- und Kohlehydratgehalt von je 5 Millimolen Cu bezw. $C_6H_{10}O_5$.

NaOH Millim.	— α Diamylose	— α Triamylose	— α β-Hexaamylose	— α α-Tetraamylose
0	1,25	1,05	1,03	1,26
5	1,64	1,27	1,32	1,79
10	1,77	1,33	1,40	1,96
20	1,85	1,33	1,41	2,01
30	1,85	1,33	1,41	2,01
60	1,85	1,72	1,90	2,21
117	5,92	3,28	3,63	7,28
172	8,23	4,32	4,81	9,35
230	8,87	5,06	5,64	10,61

Eine Durchführung der a- und b-Reihen der Amylose bei einem Gehalt von 20 Millimolen Natronlauge erschien von Vor-

teil; einmal, weil in diesem Natronlaugekonzentrationsgebiet eine Aenderung des Natronlaugegehaltes keine Drehwertsverschiebung bedingte, (sodaß man umgekehrt erwarten durfte, daß bei wechselndem Kupfer- und Kohlehydratgehalt der Alkalieinfluß auf den Drehwert der gleiche war). Und dann, weil auch die Messungsreihen bei Cellulose mit dem gleichen Natriumhydroxydgehalt durchgeführt waren. Abgesehen davon, ist es bei höherem Laugegehalt nicht möglich, Messungsreihen durchzuführen, da, wie oben erwähnt, keine konstanten Drehwerte erhalten wurden.

In der folgenden Tabelle sind die a-Kurven wiedergegeben. Es ist konstant b = 4 Millimole $C_6H_{10}O_5$ in 100 ccm, dazu kommen:

Millimole Cu	α_1	α_2	α_3	α_4
0	1,65	1,97	2,06	1,88
0,5	0,85	1,09	1,10	0,97
1	0,17	0,30	0,32	0,25
2	—0,67	—0,47	—0,52	—0,78
3	—1,13	—0,79	—0,84	—1,27
4	—1,40	—1,03	—1,03	—1,57
5	—1,62	—1,15	—1,17	—1,77
6	—1,75	—1,25	—1,30	—1,97
7	—1,85	—1,34	—1,39	—2,12
8,5	—2,00	—1,46	—1,46	—2,30
10	—2,08	—1,56	—1,56	—2,40
12	—2,12	—1,68	—1,70	—2,50

Ebenso die b-Kurven in folgender Tabelle; a ist konstant = 4 Millimole Kupfer, dazu kommen:

Millimole $C_6H_{10}O_5$	$-\alpha_1$	$-\alpha_2$	$-\alpha_3$	$-\alpha_4$
0	0,00	0,00	0,00	0,00
1,5	0,46	0,47	0,45	0,69
3	1,16	0,86	0,83	1,27
4	1,43	1,05	1,03	1,57
5	1,64	1,19	1,19	1,78
6	1,75	1,32	1,31	1,96
7	1,80	1,40	1,38	2,03
8	1,76	1,42	1,36	2,03
9	1,70	1,34	1,29	1,95
10,5	1,52	1,21	1,12	1,71
12	—	1,02	0,84	1,38

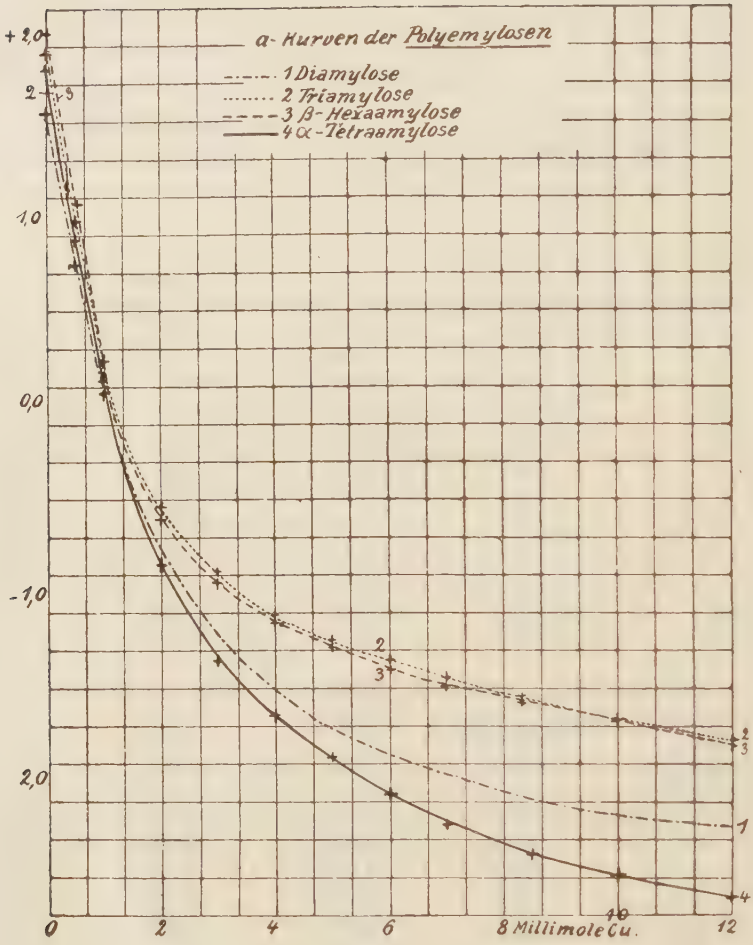

a- Kurven der Polyemylosen
1 Diamylose
2 Triamylose
3 β-Hexaamylose
4 α-Tetraamylose
+2,0
2
1,0
0,0
-1,0
2,0
0
2
4
6
8 Millimole Cu.
10
12

Fig. 6.

Es bedeuten in diesen Tabellen:

α_1 die Drehwerte der Diamylose
α_2 die Drehwerte der Triamylose
α_3 die Drehwerte der β-Hexaamylose
α_4 die Drehwerte der α-Tetraamylose

Man erkennt aus diesen Tabellen, daß die Drehwerte in den entsprechenden Reihen bei Triamylose und β-Hexaamylose sehr nahe zusammenliegen. Man kann dennoch annehmen, daß es sich um 2 verschiedene Körper handelt, entgegen den Behauptungen von Karrer und Bürklin (Helv. chim. acta. Bd. 5, S. 181, 1922), wenn sie auch vielleicht eine Grundsubstanz gemeinsam haben.[1] Die b-Kurve der β-Hexaamylose zeigt beim Ueberschuß an Kohlehydrat etwas kleinere Drehwerte als die der Triamylose. Auch die a-Kurven der beiden Substanzen haben etwas verschiedenen Verlauf. Bei der Triamylose liegt die stärkste Krümmung bei niedrigerem Kupfergehalt als bei der β-Hexaamylose.

Da sich, wie aus den a- und b-Reihen ersichtlich, nur eine Verbindung zu bilden scheint, so lag die Möglichkeit einer rechnerischen Auswertung der Kurve, auf ähnlicher Grundlage wie beim Methylcellosid und beim Rohrzucker, nahe. Daraus ließe sich wieder das Molekulargewicht in Kupferamminlösung berechnen, was für die Amylosen von besonderem Interesse ist.

Leider blieb der Versuch der Auswertung erfolglos. Es wurden, genau wie beim Methylcellosid, aus 2 Drehwerten der Kurve die Konstanten k und K errechnet, und zwar für die verschiedensten Reaktionsverhältnisse, Es zeigte sich, daß einige Reaktionsverhältnisse, die für die a-Reihe passende Werte ergaben, auf der b-Reihe vollkommen versagten. Wiederum konnten die aus der b-Reihe errechneten Konstanten keine Anwendung auf die a-Reihe finden.

Es wurden aus der a-Reihe der Diamylose folgende Reaktionsverhältnisse errechnet.

Reaktionsverhältnis	K	k	a ber.	a gef.
2 Cu + $1(C_6)_2$[1] = 1 Verb.	keine Konstanten möglich			
1 Cu + 1 C_6 = „ „	keine Konstanten möglich			
1 Cu + 2 C_6 = „ „	6,794	0,580	6,18	5
1 Cu + $1(C_6)_2$ = „ „	0,3477	0,8888	3,48	5
1 Cu + $1(C_6)_4$ = „ „	0,4633	0,4425	3,81	4
1 Cu + $1(C_6)_8$ = „ „	1,879	0,1778	4,40	4
3 Cu + $2(C_6)_2$ = „ „	keine Konstanten möglich			
3 Cu + $1(C_6)_6$ = 3 „	2,883	0,3131	8,22	5
3 Cu + $1(C_6)_6$ = 1 „	0,1765	0,069	1,85	5

Bei der Triamylose wurden mit folgendem Reaktionsverhältnissen Rechenproben angestellt:

1 Cu + 2 C_6 = 1 „	1,810	0,913	3,54	4
1 Cu + $1(C_6)_3$ = „ „	0,6332	0,7319	3,55	4
1 Cu + $1(C_6)_2$ = „ „	0,0054	1,2802	1,75	4
1 Cu + $1(C_6)_6$ = „ „	1,208	1,3265	5,05	5
1 Cu + $1(C_6)_4$ = „ „	0,9388	0,5195	4,58	5
bei der b-Kurve:				
1 Cu + $1(C_6)_3$ = „ „	keine Konstanten möglich			
1 Cu + $1(C_6)_4$ = „ „	keine Konstanten möglich			

Auch hier ergaben die in der a-Kurve errechneten Konstanten in der b-Kurve sehr schlecht stimmende Werte, auch wenn in der a-Kurve eine gute Uebereinstimmung von gefundenen und berechneten Werten vorhanden war.

Dasselbe war bei den Auswertungsversuchen bei α-Tetraamylose und β-Hexaamylose der Fall. Hier wurden folgende Rechenproben durchgeführt.

β-Hexaamylose.

Reaktionsverhältnis	K	k	a ber.	a gef.
1 Cu + $1(C_6)_2$ = 1 Verb.	5,172	0,3468	4,45	5
1 Cu + $1(C_6)_3$ = „ „	keine Konstanten möglich			
1 Cu + $2(C_6)$ = „ „	keine Konstanten möglich			
1 Cu + $2(C_6)_2$ = „ „	keine Konstanten möglich			
für α-Tetraamylose				
1 Cu + $1(C_6)_2$ = „ „	0,3646	0,7713	2,77	4,0
1 Cu + $2(C_6)$ = „ „	7,092	0,498	4,18	4,0
1 Cu + $1(C_6)_3$ = „ „	1,052	0,4578	3,67	4,0

1. Abkürzung f. 1. Glukoserest.

Das Versagen der Berechnungsmethode kann zwei Ursachen haben:

1. Die Amylosen sind keine einheitlichen Substanzen, sondern Gemische mehrerer Körper, die in den Messungsreihen verschiedene Wirkung auf das Kupferoxydammoniak ausüben können und daher kein klares Bild von dem Reaktionsgemisch der Komponenten liefern.

Daß die Amylosen in der Kupferamminlösung einer hydrolytischen Spaltung unterliegen und dadurch einen nicht auswertbaren, sehr komplizierten Reaktionsmechanismus hervorrufen, ist sehr wenig wahrscheinlich. Alle solche Vorgänge erfordern zur Einstellung des Gleichgewichtes eine bestimmte Zeit (Z. B. die Inversion des Rohrzuckers). Der Drehwert der Amylosen in Kupferamminlösung stellt sich jedoch sofort ein, zeigt also keine Mutarotation und bleibt tagelang konstant.

2. Der NaOH-Einfluß auf den Drehwert der Lösungen ist bei hoher Konzentration ein außerordentlich starker (s. oben) und deutet auf mindestens 2 Verbindungen hin. Es ist möglich, daß sich diese Drehwertsänderung bei hoher Konzentration auch schon auf die Drehwerte bei niedriger Konzentration auswirkt und komplizierte Reaktionsgleichgewichte zur Folge hat.

C. Zusammenfassung.

Die polarimetrische Untersuchung von β-Methylcellosid, Rohrzucker und den kristallisierten Stärkedextrinen Diamylose, Triamylose, β-Hexaamylose und α-Tetraamylose ließ bei allen diesen Kohlehydraten die Bildung von Kupfer-Komplexverbindungen erkennen. Bei jedem Kohlehydrat besteht die Möglichkeit, mit Kupfer 2 verschiedene Komplexverbindungen einzugehen, wovon die eine bei niedrigem Natronlaugegehalt vorherrschende Verbindung wohl dem in der Schweizerschen Cellulose-Lösung vorhandenen Komplex entspricht, während die andere Komplexverbindung, da sie bei größerem Alkaligehalt vorherrscht, der Normannschen Kupfer-Alkali-Cellulose entsprechen dürfte. Im Falle des Methylcellosids konnte für die Bildung des erstgenannten Komplexes auf Grund der polarimetrischen Ergebnisse das Massenwirkungsgesetz angewandt werden. Die Berechnungen lieferten eindeutig passende Werte für das Reaktionsschema:

$$2\,Cu + 1\,Biosid = 1\,Komplex$$

Beim Rohrzucker konnte eine rechnerische Auswertung nur für die bei hohem Alkaligehalt allein vorliegende Komplexverbindung erfolgen. Es ergeben sich eindeutig passende Werte für das Umsetzungsschema:

$$3\,Cu + 2\,Biose = 1\,Komplex$$

Hervorzuheben ist, daß beim Methylcellosid wie beim Rohrzucker die Auswertung unter den im Falle Cellulose gemachten Voraussetzungen das richtige Molekulargewicht als notwendige Voraussetzung erforderte.

Bei den Stärkedextrinen blieben die rechnerischen Auswertungsversuche erfolglos. Die polarimetrische Untersuchung bestätigte die nahe Verwandtschaft der Polyamylosen untereinander, vor allem die weitgehende Aehnlichkeit zwischen Tri- und β-Hexaamylose.

Es wurde eine Kupferaethylendiamin-Rohrzucker-Verbindung dargestellt von der Zusammensetzung $3\,Cu(OH)_2 . 6C_2H_4(NH_2)^2 . 2C_{12}H_{22}O_{11}$.

Der hohe Gehalt an Aethylendiamin, sowie die polarimetrische Untersuchung von Kupfer-Aethylendiamin-Rohrzuckerlösungen, deren Konzentration der Bildung des Präparates entsprachen, ließen auf die Konstitution eines Saccharates ohne Komplexanion schließen.

Die vorstehende Arbeit wurde im Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie vom Mai 1924 bis September 1925 unter der Leitung des Herrn Prof. Dr. K. Hess ausgeführt. Ihm und Herrn Dr. E. Messmer bin ich für die freundliche Unterstützung und die wertvollen Ratschläge bei Ausführung der Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle auch Herrn Professor H. Pringsheim für die Ueberlassung wertvoller Amylosenpräparate meinen Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich besuchte die dortige Oberrealschule in der Vorstufe und trat Professor Dr. Robert Ganssen, Abteilungsvorstehers an der Preußisch-Geologischen Landesanstalt, geboren.

Ich besuchte die dortige Oberrealschule in der Vorstufe und Ostern 1912 in die Sexta des Realgymnasiums in Berlin-Grunewald ein, an der ich im Februar 1921 meine Reifeprüfung bestand.

Darauf bezog ich die Technische Hochschule in Berlin, um Chemie zu studieren, und arbeitete u. a. praktisch im dortigen anorganisch-chemischem Laboratorium. Ich setzte dann meine Studien auf der Berliner Universität fort und arbeitete organisch im Pharmazeutischen Institut. Nach Ablegung beider Verbandsexamina ging ich zur Erledigung meiner Doktorarbeit an das Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie. Am 10. Dezember 1925 bestand ich meine Promotionsprüfung.

Ich besuchte die Vorlesungen und Uebungen der Herren: Hofmann, Schuberg, Kurlbaum, Wirth, Pschorr, Miethe, Reisenegger, Volmer, Pilger, Bodenstein, Rosenmund, Köhler, Planck, Dessoir und Freundlich.